Phosphate von Cadmium und Mangan

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Fritz Zureda

aus Neuß am Rhein

1939

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen

Referent: Dozent Dr. R. Klement.

Korreferent: Professor Dr. W. Jander.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 1939.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547418_0086

I. Phosphate und Hydroxylapatit des Cadmiums.

Theoretischer Teil.

A. Einleitung.

Bei Untersuchungen auf dem Gebiet der Calciumphosphate stellte G. Trömel[1]) auf röntgenographischem Wege fest, daß in wäßriger Lösung durch Fällung tertiäres Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ nicht zu erhalten ist. Es entsteht im Gegenteil immer eine Verbindung von der Zusammensetzung $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, die auf Grund ihrer Ähnlichkeit in der formelmäßigen Zusammensetzung sowie ihres Röntgendiagrammes[2]) mit dem bekannten Mineral Fluorapatit $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ als Hydroxylapatit bezeichnet wurde.

Der durch Fällung entstandene Hydroxylapatit kann durch Adsorption von Lösungsgenossen, insbesondere von Phosphat, die analytisch zu ermittelnde Zusammensetzung des tertiären Phosphates annehmen. Röntgenographisch zeigen derartige Stoffe jedoch das Diagramm des Apatites.

Außer durch Fällung läßt sich der Hydroxylapatit auch durch Erhitzen der Komponenten im Dreistoffsystem CaO-P_2O_5-H_2O erhalten. G. Trömel führte das Tetraphosphat des Calciums $Ca_4P_2O_9$ (= 4 $CaO.P_2O_5$) unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit bei Temperaturen von 1050—1100° in Hydroxylapatit über. Die Beständigkeit des Hydroxylapatites ergibt sich aus der Tatsache, daß er 1. durch Wasser-Aufnahme bei 1100° entsteht und, daß 2. die Zersetzung dieser Verbindung erst bei 1400° vollständig ist.

Von den anderen Erdalkalien Strontium und Barium waren bereits synthetisch gewonnene Halogenapatite bekannt, jedoch keine Hydroxylapatite. Vom Magnesium, das ja auch zu der Gruppe der Erdalkalien gehört, waren keine Apatite beschrieben. Hier ist als Phosphat-Doppelsalz der in der Natur vorkommende Wagnerit $Mg_4(PO_4)_2F_2$ bekannt.

---

[1]) G. Trömel. Z. physik. Chem. Abt. A **158** (1932), 422.
[2]) St. Naray-Szabo, Z. Krist. **75** (1930), 387.

Überlegt man nun, warum in dieser Gruppe des Periodischen Systems sowie bei einigen anderen Elementen sowohl Apatite als auch Wagnerite zu finden sind, so sieht man, daß dies wahrscheinlich mit der Größe der Ionenradien zusammenhängt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1

Ionenradien in Å

$Ba^{··}$	1,43	$Cd^{··}$	1,03
$Pb^{··}$	1,32	$Mn^{··}$	0,91
$Sr^{··}$	1,27	$Cu^{··}$	0,9
$Ca^{··}$	1,06	$Zn^{··}$	0,83
		$Fe^{··}$	0,83
		$Co^{··}$	0,82
		$Ni^{··}$	0,78
		$Mg^{··}$	0,78

Die Wahrscheinlichkeit ist sehr groß, daß es Hydroxylapatite von allen in der Tabelle links stehenden Elementen gibt. R. Klement[3]) gelang es, die Hydroxylapatite einer Reihe zweiwertiger Elemente darzustellen, z. B. von Strontium, Barium und Blei. Dagegen konnte bei Magnesium[4]) keine Verbindung apatitartiger Zusammensetzung festgestellt werden. Vielmehr trat ein basisches Phosphat $Mg_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 9\ H_2O$ auf, das sich von Wagnerit nur durch den Wassergehalt unterscheidet.

Nach dem Grundgesetz der Kristallochemie[5]) ist der Bau eines Kristalls außer durch Mengenverhältnis und Polarisationseigenschaften seiner Bausteine besonders bedingt durch deren Größenverhältnis. Bei einer Durchmusterung der Phosphat-Mineralien zweiwertiger Metalle ergeben sich unter Berücksichtigung dieses Grundgesetzes zwei Gruppen von Verbindungstypen, für deren Zustandekommen die Größe der Ionenradien der Metalle eine erhebliche Rolle spielt.

1) Apatite mit der allgemeinen Formel $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$
   (X = P, As, V; Y = F, Cl, OH)
2) Wagnerite $Me_4(XO_4)_2Y_2$ (X = P, As; Y = F, Cl, OH)

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß Cadmium und Mangan in ihren Ionenradien auf Calcium folgen; deshalb ist es interessant, die Verhältnisse bei diesen beiden Elementen zu klären.

---

[3]) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161; **242** (1939), 215. R. Klement u. P. Dihn, Z. anorg. allg. Chem **240** (1938), 31.
[4]) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 232.
[5]) V. M. Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 1263.

B. Versuche zur Darstellung von sekundärem Cadmiumphosphat.

Sekundäres Cadmiumphosphat ist in der Literatur nicht beschrieben. Da R. Klement zur Darstellung der Hydroxylapatite von sekundären Phosphaten ausging, wurde versucht, dieses Salz des Cadmiums darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde Cadmiumcarbonat in verdünnte Phosphorsäure eingetragen. Durch Zugeben von Methylalkohol entstand ein weißer kristalliner Niederschlag.

Statt des zu erwartenden sekundären Phosphates ergab die Analyse ein Produkt der Formel $Cd_3(PO_4)_2.2CdHPO_4.4H_2O$ bzw. 5 CdO. 2 P_2O_5. 5 H_2O (im Folgenden einfach als Doppelsalz bezeichnet), das bereits von de Schulten[6]) beschrieben ist.

Da dieser Versuch nicht zu dem erwarteten sekundären Phosphat führte, wurde das Doppelsalz weiteren Umsetzungen

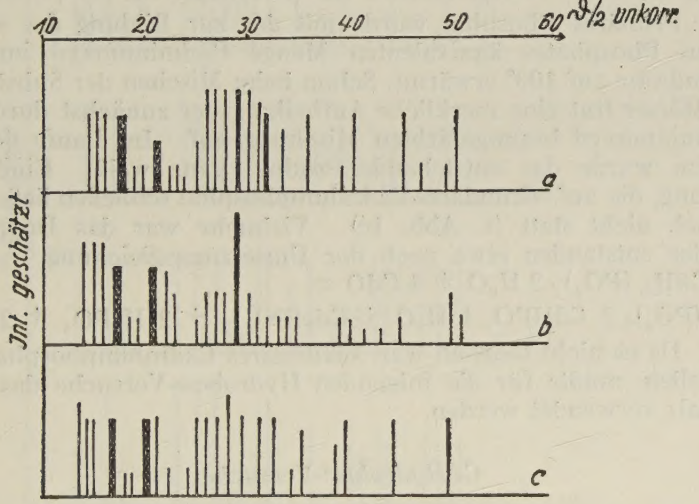

Abb. 1. Röntgendiagramme vom Doppelsalz
a. Doppelsalz 5 CdO. 2 P_2O_5. 5 H_2O
b. Doppelsalz behandelt mit Phosphorsäure und Methylalkohol
c. Doppelsalz aus primärem Cadmiumphosphat und Cadmiumoxyd

[6]) de Schulten, Bl. Soc. chim. [3] 1 (1889), 472.

unterzogen. Das Doppelsalz wurde nochmals mit Phosphorsäure in der Kälte behandelt entsprechend der Gleichung

$$Cd_3(PO_4)_2.2\ CdHPO_4.4\ H_2O + H_3PO_4 = 5\ CdHPO_4 + 4\ H_2O.$$

Es wurde die doppelte Menge Phosphorsäure angewandt als die Reaktionsgleichung erfordert.

Um die Phosphorsäure energischer wirken zu lassen, wurde das Doppelsalz mit derselben Menge Phosphorsäure wie oben a) auf dem Wasserbad unter Zusatz von Methylalkohol, b) im Einschlußrohr und c) unter Rückfluß mit Zusatz von Alkohol behandelt. Wie die Röntgendiagramme der erhaltenen Stoffe beweisen, führen alle diese Versuche nicht zum sekundären Cadmiumphosphat (vgl. Abb. 1).

Nunmehr wurde versucht sekundäres Cadmiumphosphat über das primäre Phosphat darzustellen. Dieses erhält man nach de Schulten[6]) beim Verdunsten einer mit dem Doppelsalz gesättigten, verd. Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Primäres Phosphat wurde mit der zur Bildung des sekundären Phosphates äquivalenten Menge Cadmiumoxyd im Einschlußrohr auf 100° erwärmt. Schon beim Mischen der Substanzen im Mörser trat eine merkliche Aufhellung der zunächst durch das Cadmiumoxyd braungefärbten Mischung auf. Im Laufe der Reaktion wurde das entstehende Produkt ganz weiß. Eine Umsetzung, die auf sekundäres Cadmiumphosphat schließen ließe, fand jedoch nicht statt (s. Abb. 1c). Vielmehr war das Doppelsalz wieder entstanden etwa nach der Umsetzungsgleichung

$$4\ CdH_4(PO_4)_2.2\ H_2O + 4\ CdO =$$

$$Cd_3(PO_4)_2.2\ CdHPO_4.4\ H_2O + Cd_3(PO_4)_2 + 2\ H_3PO_4 + 2\ H_2O.$$

Da es nicht möglich war, sekundäres Cadmiumphosphat darzustellen, mußte für die folgenden Hydrolyse-Versuche das Doppelsalz verwendet werden.

C. Hydrolyse-Versuche.

Die Hydrolyse wurde durchgeführt durch Einwirkung von verschiedenen Lösungen auf das Doppelsalz.

1) Behandlung mit *n/10 NaOH* läßt selbst nach mehr als 4 Wochen keine Veränderung des Ausgangsproduktes erkennen.
2) *n/5 NaOH* bewirkt allmähliche Hydrolyse. Nach viertägiger Versuchsdauer war ein Produkt gefaßt worden, dessen analytische Zusammensetzung dem Hydroxylapatit des Cadmiums sehr nahe kam ($Cd : PO_4 = 1 : 0{,}632$).

Die durchgeführte röntgenographische Untersuchung konnte jedoch die Bildung des Cadmium-Hydroxylapatites nicht bestätigen. Die Hydrolyse bleibt auch nicht bei dem Verhältnis des Hydroxylapatites stehen, sondern geht weiter; bereits nach 7 Tagen war das Verhältnis Cd : PO_4 auf 1 : 0,534 gesunken.

Dieser Stoff mit der Zusammensetzung, die dem Wagnerit etwa entspricht, zeigt in seinem Röntgendiagramm keine Ähnlichkeit mit diesem, vielmehr treten bereits deutlich die Linien des Cadmiumhydroxydes auf (vgl. Abb. 2, c und d).

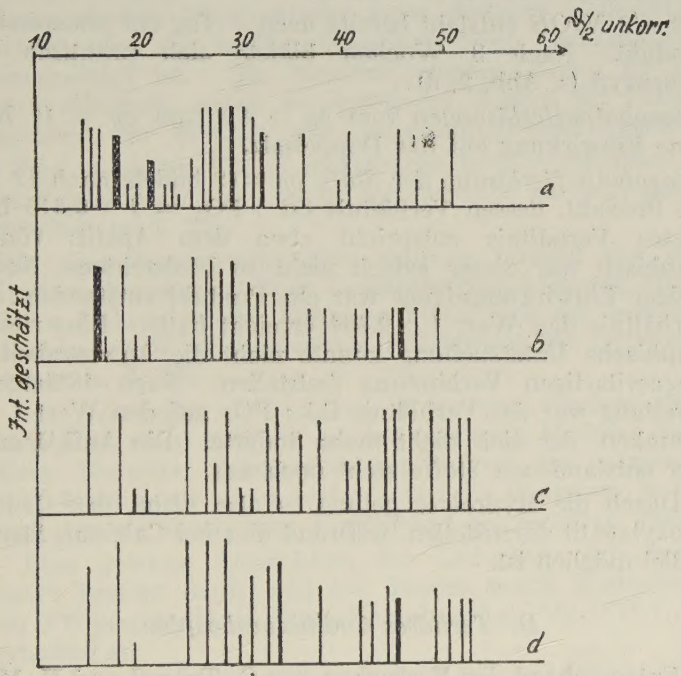

Abb 2. Röntgendiagramme von Hydrolyseprodukten des Doppelsalzes

a. Doppelsalz (zum Vergleich)
b. " " behandelt mit n/5 NaOH (Cd:PO_4 = 1: 0,632)
c. " " behandelt mit n/5 NaOH (Cd: PO_4 = 1: 0,534)
d. Cadmiumhydroxyd (durch Hydrolyse des Doppelsalzes mit n/2 NaOH entstanden)

Das Verhältnis Cd : PO_4 sank mit fortschreitender Hydrolyse weiter und hatte nach 28 Tagen den Wert 1 : 0,188 erreicht. Es war also Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$, durch Phosphat verunreinigt, entstanden.

Das Verhalten des Cadmiums entspricht dem des Magnesiums[4]), bei dem durch Hydrolyse von sekundärem Magnesiumphosphat mit NaOH ebenfalls schließlich Magnesiumhydroxyd entstand. Es ist zu vermuten, daß bei den eben beschriebenen Versuchen überhaupt keine definierten Phosphate auftreten, sondern daß es sich hier um Mischungen von tertiärem Phosphat mit Cadmiumhydroxyd handelt (s. Abb. 2).

3) Mit *n/2 NaOH* entsteht bereits nach 1 Tag ein phosphatarmes Produkt. Nach 3 Wochen bildete sich praktisch reines Hydroxyd (s. Abb. 2, d).

4) *Phosphatpufferlösungen* vom $p_H = 8{,}3$ und $p_H = 11$ blieben ohne Einwirkung auf das Doppelsalz.

5) *Phosphatpufferlösung der Stufe* $p_H = 12$ bildete nach 12 Tagen ein Produkt, dessen Verhältnis Cd : PO_4 = 1 : 0,616 betrug. Dieses Verhältnis entspricht etwa dem Apatit; röntgenographisch war dieser jedoch nicht zu beobachten. Nach 16tägiger Einwirkungsdauer war ein Produkt entstanden, dessen Verhältnis den Wert 1 : 0,484 erreicht hatte. Eine röntgenographische Untersuchung konnte nicht die Anwesenheit einer wagneritartigen Verbindung feststellen. Nach 48tägiger Behandlung war das Verhältnis Cd : PO_4 auf den Wert 1 : 0,42 gesunken, der sich nicht mehr änderte. Die Aufklärung der hier entstandenen Stoffe steht noch aus.

Durch die Hydrolyse gelingt es also nicht, den Cadmium-Hydroxylapatit darzustellen, während dies bei Calcium, Strontium und Blei möglich ist.

D. Tertiäres Cadmiumphosphat.

Entsprechend den Versuchen von G. Trömel und H. Möller[7]) sowie von R. Klement[3]) über die Bildung von tertiären Phosphaten aus wäßrigen Lösungen wurden auch solche beim Cadmium durchgeführt.

1) Gibt man in der *Siedehitze* zu einer Cadmiumchlorid-Lösung eine Lösung von tertiärem Natriumphosphat, wobei $Cd^{\cdot\cdot}$ im Überschuß ist, so fällt ein weißer, amorpher Niederschlag von

[7]) G. Trömel und H. Möller, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 227.

tertiärem Cadmiumphosphat ($Cd : PO_4 = 1 : 0{,}678$). Der höhere Phosphat-Wert ist vielleicht erklärlich durch Verunreinigung des Salzes mit einem sauren Cadmiumphosphat, vielleicht dem Doppelsalz. Das läßt sich dadurch erklären, daß die Cadmiumchlorid-Lösung infolge Hydrolyse verhältnismäßig stark sauer ist, sodaß also mindestens zu Beginn der Fällung Gelegenheit zur Bildung von sauren Phosphaten gegeben ist.

2) Wurde umgekehrt ebenfalls in der Siedehitze zu einer Phosphatlösung, die im Überschuß angewandt wurde, eine Lösung von Cadmiumchlorid gegeben, so entstand ebenfalls ein Niederschlag von tertiärem Cadmiumphosphat ($Cd : PO_4 = 1 : 0{,}657$). Dieser niedere Phosphatwert kann dadurch vielleicht erklärt werden, daß das tertiäre Phosphat durch Cadmiumhydroxyd verunreinigt ist. Die Natriumphosphat-Lösung ist ziemlich stark alkalisch, sodaß wenigstens zu Beginn der Fällung Gelegenheit zur Bildung von Cadmiumhydroxyd gegeben war.

Das in beiden Fällen entstandene tertiäre Phosphat enthält 2 Mol Kristallwasser und ist in der Literatur bis jetzt noch nicht beschrieben (s. S. 22).

3) Gibt man tropfenweise eine wäßrige Lösung von tertiärem Natriumphosphat zu einer Cadmiumchlorid-Lösung unter ständigem Rühren in der *Kälte*, so bildet sich das bisher in der Literatur noch nicht erwähnte Fünfhydrat des tertiären Phosphates (s. S. 23).

Im Gegensatz zu Calcium, Strontium, Barium und Blei, bei denen es nicht möglich ist, im wäßrigen Medium überhaupt tertiäres Phosphat darzustellen, da immer die entsprechenden Hydroxylapatite entstehen, bilden sich beim Cadmium, je nach der Temperatur ein Zwei- oder Fünfhydrat des tertiären Phosphates.

Eine gewisse Ähnlichkeit des Cadmiums mit dem Magnesium[4]) besteht darin, daß bei diesem durch Hydrolyse sowie durch Fällung tertiäres Magnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2 . 8\ H_2O$ zu erhalten ist.

E. Versuche zur Darstellung von Chlor- und Fluorapatit.

de Schulten[6]) hat einen Cadmium-Chlorapatit, $Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$ beschrieben, den er durch Eintragen von tertiärem Phosphat in geschmolzenes Cadmiumchlorid erhielt.

Der Versuch von de Schulten wurde nachgearbeitet. In geschmolzenes Cadmiumchlorid, das in großem Überschuß vorhan-

den war, wurde eine kleine Menge tertiäres Cadmiumphosphat, das auf trockenem Wege durch Erhitzen eines Gemisches von Cadmiumpyrophosphat und Cadmiumcarbonat erhalten wurde, eingetragen. Nach langsamer Abkühlung wurde der erstarrte Schmelzkuchen mit kaltem Wasser ausgezogen. Die analytischen Daten des entstandenen Stoffes entsprachen besser den Zahlen für einen Chlor-Wagnerit $Cd_4(PO_4)_2Cl_2$ und nicht einem Apatit, wie in der Literatur beschrieben (Analyse s. S. 23 Abschnitt D). Die röntgenographische Untersuchung, die die Verhältnisse allein klären kann, muß noch durchgeführt werden.

Wegen der großen Flüchtigkeit des geschmolzenen Cadmiumchlorids wurde statt des Chlorids das Fluorid angewandt. 1 Mol Fluorid (dargestellt aus Cadmiumcarbonat und Flußsäure) wurde mit 3 Mol tertiärem Cadmiumphosphat auf 1000° erhitzt. Von dem weißen Reaktionsprodukt wurden Röntgenaufnahmen hergestellt. Obwohl die Substanz schlecht kristallisiert war, was aus der großen Breite der Linien der Röntgendiagramme zu schließen ist, könnten die Diagramme mit einiger Sicherheit als die des Fluorapatites angesprochen werden (s. Abb. 4 und S. 23).

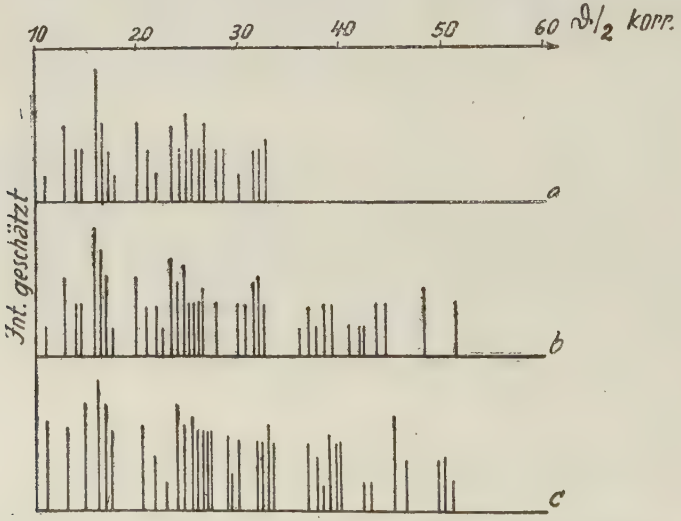

Abb. 3. Röntgendiagramme von Calcium-Cadmium-Mischapatiten
a) $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (zum Vergleich)
b) $Ca_9Cd(PO_4)_6F_2$
c) $Ca_5Cd_5(PO_4)_6F_2$

Um weiter die Neigung des Cadmiums, Apatite zu bilden, zu prüfen, bzw. in das Gitter eines anderen Apatites unter isomorpher Ersetzung des betr. Metalles einzutreten, wurde versucht, Mischapatite mit Calcium herzustellen.

Es wurden deshalb zwei Mischungen bereitet, nämlich in den Verhältnissen:

3 $Ca_3(PO_4)_2$: 1 CdF_2 und
1,5 $Ca_3(PO_4)_2$: 1,5 $Cd_3(PO_4)_2$: 0,5 CaF_2 : 0,5 CdF_2
und diese auf 1000° erhitzt.

Im 1. Fall entsteht aus den beiden Komponenten die Verbindung $Ca_9Cd(PO_4)_6F_2$, in der also gegenüber dem gewöhnlichen Apatit $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 1 Atom Calcium durch 1 Atom Cadmium ersetzt ist. Bei der 2. Mischung konnte die Verbindung $Ca_5Cd_5(PO_4)_6F_2$ synthetisiert werden, in der das Calcium zur Hälfte durch Cadmium ersetzt ist.

Es wurden die Gitterkonstanten von diesen Stoffen, die einwandfrei ein Apatitdiagramm ergeben (s. Abb. 3), ermittelt.

Tabelle 2.

Auswertung einer Röntgenaufnahme nach M. Straumanis
von $Ca_9Cd(PO_4)_6F_2$

$\sin^2\vartheta/2 = 0{,}00899\ (h^2+hk+k^2) + 0{,}012471^2$

Int.	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2\vartheta/2 \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta/2 \cdot 10^3$ ber.	h	k	l
ss	10,95	36,1	35,96	2	0	0
m	12,84	49,4	49,96	0	0	2
s	14,04	58,8	58,8	1	0	2
s	14,43	62,1	62,9	2	1	0
sst	15,92	75,3	75,4	2	1	1
st	16,43	80,0	80,9	3	0	0
m	16,92	84,7	85,8	2	0	2
ss	17,62	91,6	93,3	3	0	1
m	19,81	114,8	116,9	3	1	0
s	21,0	128,4	129,3	3	1	1
s	21,9	139,1	139,2	1	1	3
ss	22,59	147,6	148,2	2	0	3
m-st	23,29	156,4	157,8	2	2	2
s-m	23,99	165,3	166,8	3	1	2
m-st	24,69	174,5	175,2	2	1	3
s	25,19	181,2	183,3	3	2	1
s	25,68	187,8	188,8	4	1	0
s	26,08	193,2	193,7	4	0	2
s-m	26,48	198,8	199,5	0	0	4
s	27,97	220,0	220,7	3	2	2
s	30,06	250,9	251,8	4	2	0

Int.	$\vartheta/2$ korr	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ ber.	h	k	l
s	30,76	261,6	262,5	2	1	4
			264,2	4	2	1
m-s	31,56	274,0	274,6	5	0	2
m	32,06	281,8	283,0	3	2	3
s	32,55	289,5	291,2	5	1	1
			292,6	3	3	2
ss(br)	36,13	347,7	347,7	2	0	5
s	37,02	362,5	364,0	4	2	3
ss	37,72	374,3	372,5	6	0	2
			374,7	2	1	5
s	38,52	387,8	390,9	5	1	3
s	39,31	401,4	399,0	6	1	1
			400,5	5	2	2
ss	41,02	430,7	435,8	6	0	3
			436,4	6	1	2
ss	42,01	447,9	448,9	0	0	6
ss	42,31	453,1	455,5	4	0	5
s	43,7	477,3	478,2	5	1	4
s	44,49	491,1	498,8	6	1	3
			500,5	4	1	5
s-m	48,38	558,9	563,9	4	2	5
s	51,46	611,8	616,2	6	3	2
s	52,55	630,3	635,3	6	0	5
s-m	55,25	675,1	678,6	6	3	3
s	57,73	715,0	718,9	2	2	7
ss	61,91	778,3	781,5	4	3	6
			781,8	3	2	7

Tabelle 3.

Auswertung einer Röntgenaufnahme nach M. Straumanis von $Ca_5Cd_5(PO_4)_6F_2$

$\sin^2\vartheta/2 = 0{,}00945\ (h^2+hk+k^2) + 0{,}0131\,l^2$

Int.	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ ber.	h	k	l
m	11,22	37,8	37,8	2	0	0
m	13,22	52,3	52,4	0	0	2
st(br)	14,83	65,5	66,1	2	1	0
sst	16,32	79.0	79,2	2	1	1
st	16.93	84,8	85,0	3	0	0
m	17,53	90,7	90,2	2	0	2
m	20,53	123,0	122,9	3	1	0
s	21,84	138,4	137,5	3	0	2
ss	22,94	151,9	151,2	4	0	0
st	24,04	165,9	165,8	2	2	2
m	24,74	175,3	175,3	3	1	2
st-m	25,54	185,9	184,1	2	1	3
m	26,04	192,7	192,6	3	2	1

Int.	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ ber.	h	k	l
m	26,45	198,4	198,4	4	1	0
m	26,95	205,4	202,9	3	0	3
			203,5	4	0	2
m	27,35	211,1	211,5	4	1	1
			231,3	2	2	3
m-s	28,95	234,3	231,9	3	2	2
			236,2	5	0	0
ss	29,34	240,1	240,7	3	1	3
m-s	30,04	250,6	249,4	5	0	1
			250,8	4	1	2
m-s	31,85	278,5	275,8	2	1	4
			277,7	4	2	1
m-s	32,44	287,7	288,6	5	0	2
m	33,06	300,6	297,5	3	2	3
m-s	33,45	303,8	306,0	5	1	1
m-s	36,85	359,7	360,8	4	0	4
s	37,86	376,6	373,1	3	3	3
ss	38,36	385,1	282,5	4	2	3
			389,1	3	2	4
m-s	39,06	397,1	393,7	2	1	5
m-s	39,57	406,8	408,0	4	1	4
m-s	40,06	414,2	412,6	3	0	5
ss	42,36	454,0	453,6	4	4	0
			464,8	3	3	4
ss	43,07	466,4	466,7	4	4	1
			467,5	4	3	3
st-m	45,27	504,7	504,5	6	2	1
s	46,58	527,6	525,9	4	1	5
			578,2	5	2	4
s	49,58	579,6	580,9	7	0	3
			580,9	5	3	3
s	50,39	593,5	595,3	6	3	0
ss	51,09	605,5	604,8	8	0	0
ss	51,78	617,3	616,0	6	1	4
			617,9	8	0	1
s	53,99	654,3	651,2	3	2	6
			656,5	7	1	3
s	65,0	821,4	821,4	3	2	7

Zu diesem Zweck wurden Pulverdiagramme von den beiden Apatiten nach dem Verfahren von M. Straumanis und A. Jevins[8]) aufgenommen (Kupfer Kα-Strahlung, Kameradurchmesser 57,3 Millimeter) und anschließend eine Indizierung der Röntgeninterferenzen durchgeführt.

[8]) M. Straumanis u. A. Jevins, Naturwiss. **23** (1935), 833.

Die für ein hexagonales Gitter errechneten sin $2\vartheta/2$-Werte stimmen, wie die Tabellen 2 und 3 zeigen, mit den gemessenen gut überein.

Die Gitterkonstanten und die dazugehörenden Achsenverhältnisse sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4.

Gitterkonstanten von Calcium-Cadmium-Misch-Apatiten in Å.

	a	c	c/a
Fluorapatit[9])	9,36	6,85	0,732
$Ca_9Cd(PO_4)_6F_2$	9,36	6,88	0,735
$Ca_5Cd_5(PO_4)_6F_2$	9,12	6,71	0,735

Die Gitterkonstanten von $Ca_9Cd(PO_4)F_2$ sind praktisch dieselben wie die von Fluorapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, was auch zu erwarten ist, da der geringfügige Ersatz des 1 Atoms Calcium durch das nur wenig kleinere Cadmium kaum eine Änderung des Gitters bewirken wird. Dagegen sind die Gitterkonstanten von $Ca_5Cd_5(PO_4)_6F_2$ erheblich kleiner als die des Apatites entsprechend dem weiter gehenden Ersatz des Calciums durch das kleinere Cadmium.

Da bei dem Cadmium mit der Möglichkeit des Vorhandenseins von einem wagneritartigen Phosphat gerechnet werden kann, wurden entsprechende Gemische der Komponenten erhitzt und auf die Bildung von Wagnerit untersucht.

Sintert man z. B. je 1 Mol tertiäres Cadmiumphosphat und Cadmiumfluorid bei 1000° zusammen, um den Cadmium-Wagnerit $Cd_4(PO_4)_2F_2$ zu bilden, so ist das Reaktionsprodukt braun gefärbt, während gleichzeitig ein theoretisch nicht zu erwartender Gewichtsverlust auftrat. Dieser Gewichtsverlust im Zusammenhang mit der Braunfärbung kann dadurch erklärt werden, daß ein Teil des Cadmiumfluorids mit Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Cadmiumoxyd und Fluorwasserstoff reagiert hat.

Da beim Erhitzen des Apatitgemisches (s. S. 12) eine solche Braunfärbung nicht eingetreten ist, kann angenommen werden, daß bei dem hier vorliegenden Gemisch, bei dem Cadmiumfluorid gegenüber dem Apatit im Überschuß vorhanden ist, sich Apatit gebildet hat, während das überschüssige Cadmiumfluorid in oben angedeuteter Weise zersetzt wurde. Es müßte also Apatit entstanden sein, was durch die Röntgenaufnahme des Glühproduktes bewiesen wird, in der die Linien des Fluorapatites neben anderen nicht einwandfrei zu deutenden Linien auftreten (s. Abb. 4, b).

[9]) M. Mehmel. Z. physik. Chem. Abt. B **15** (1932), 223.

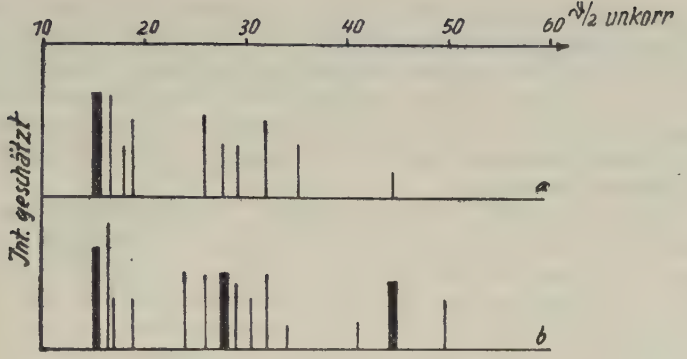

Abb. 4 Röntgendiagramme von Cadmium-Fluorapatit
a. Darstellung aus den komponenten $Cd_3(PO_4)_2$ und CdF_2 im Verhältnis 3:1
b. Darstellung aus den komponenten $Cd_3(PO_4)_2$ und CdF_2 im Verhältnis 1:1

Bei Temperaturen von etwa 1000° bildet sich demnach aus Gemischen von tertiärem Cadiumphosphat und Cadiumfluorid ausschließlich Cadmium-Fluorapatit und kein Cadmium-Wagnerit. Eine röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstanten ließ sich noch nicht durchführen, da die Diagramme noch nicht in einwandfreier Beschaffenheit zu erhalten waren.

F. Cadmium-Hydroxylapatit.

Nachdem sich die Möglichkeit des Vorhandenseins von Cadmium-Fluorapatit herausgestellt hatte, mußte versucht werden, auch den Hydroxylapatit zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurden in Analogie mit Phosphaten des Strontiums oder Bariums[3]) 3 Mol tertiäres Cadmiumphosphat und 1 Mol Cadmiumoxyd bei 1000° in einem mit Wasserdampf beladenen Stickstoffstrom erhitzt. Die durch das Cadmiumoxyd anfänglich braun gefärbte Masse wurde im Laufe des Versuches weiß. Statt einer Zunahme bedingt durch Aufnahme von Wasser gemäß der Gleichung

$$3\ Cd_3(PO_4)_2 + CdO + H_2O = Cd_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

wurde eine Abnahme beobachtet. Diese Abnahme hängt mit der Flüchtigkeit des Cadmiumoxyds[10]) zusammen.

---

[10]) W. G. Mixter, Z. anorg. allg. Chem. **83** (1913), 112.

Die bei Calcium, Strontium, Barium und Blei benutzte Methode durch Zusammensintern von tertiärem Phosphat mit Oxyd bei hoher Temperatur im mit Wasserdampf beladenen Luftstrom zum Hydroxylapatit zu gelangen, dürfte beim Cadmium wegen der Flüchtigkeit des Cadmiumoxyds nicht zum gewünschten Erfolg führen, weshalb weitere Versuche in dieser Richtung nicht unternommen wurden.

Es war deshalb versucht worden, den Fluorapatit des Cadmiums mit Wasserdampf bei 1000° zum Hydroxylapatit umzusetzen. Hierbei wurde zwar ein fluorfreies Produkt erhalten, welches im Röntgendiagramm das fast unveränderte Linienmuster des Ausgangsstoffes zeigt. Da die Linienanordnung des gleich zu beschreibenden auf andere Weise gewonnenen Cadmium-Hydroxylapatites nicht ganz mit der des eben erwähnten fluorfreien Produktes übereinstimmt und da die röntgenographischen Untersuchungen noch nicht ganz abgeschlossen sind, kann mit Sicherheit noch nicht entschieden werden, ob bei der Behandlung des Cadmium-Fluorapatites mit Wasserdampf wirklich Hydroxylapatit entstanden ist.

Dieser läßt sich auf folgende Weise, jedoch leider nicht in ganz reiner Form leicht darstellen.

Da die Röntgen-Diagramme des in der Siedehitze gefällten tertiären Phosphates, $Cd_3(PO_4)_2 . 2\ H_2O$ (s. S. 10) infolge der An-

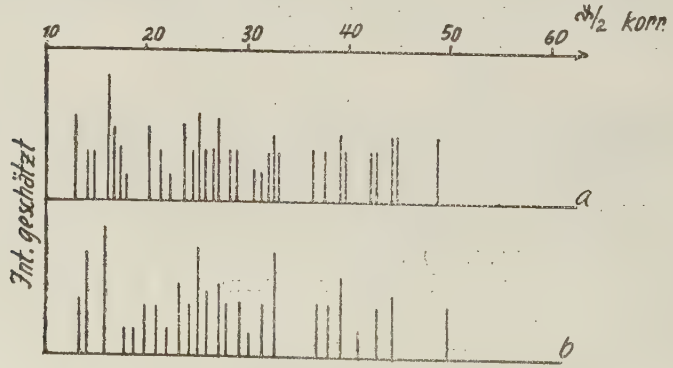

Abb. 5. Röntgendiagramme von Calcium- und Cadmium-Hydroxylapatit

a) Calcium-Hydroxylapatit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ zum Vergleich

b) Cadmium-Hydroxylapatit $Cd_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

wesenheit amorpher Ringe auf eine sehr schlechte Kristallisation des Primärproduktes schließen ließen, sollte versucht werden, durch milde hydrothermale Behandlung des Primärproduktes eine bessere Kristallisation zu erzielen.

Es wurde das gefällte tertiäre Phosphat mit einigen cm^3 Wasser im Einschlußrohr mehrere Tage lang auf 100° erwärmt. Das Röntgen-Diagramm des entstandenen Produktes, das scharfe Linien zeigte, war gänzlich verschieden von dem des Ausgangsproduktes und ähnelte durchaus dem bekannten Diagramm der Hydroxylapatite anderer Elemente (vgl. Abb. 5).

Auch hatte das Wasser, mit dem die Behandlung stattfand, saure Reaktion angenommen. Aus diesen Tatsachen folgt, daß mit dem tertiären Phosphat eine Hydrolyse unter Freimachung von Phosphorsäure nach der Gleichung
$10\ Cd_3(PO_4)_2 . 2\ H_2O + H_2O = 3\ Cd_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2\ H_3PO_4 + 15\ H_2O$ stattfand.

Analytisch hat sich jedoch nur sehr wenig geändert, wie aus der Zusammenstellung hervorgeht:

Ausgangsprodukt:	60,05% Cd	34,45% PO_4	$Cd : PO_4 = 1 : 0{,}678$
Endprodukt:	61,53% Cd	34,88% PO_4	$Cd : PO_4 = 1 : 0{,}671$

Demnach scheinen die Verhältnisse hier ähnlich gelagert zu sein, wie sie auch sonst bei Hydroxylapatiten der Erdalkalien beobachtet worden sind. Alle diese Stoffe neigen stark zur Adsorption von Phosphat, die auch hier anzunehmen ist, sodaß die in Freiheit gesetzte Phosphorsäure nicht vollständig in Lösung gehen konnte, sondern zu einem erheblichen Teil an dem entstandenen Cadmium-Hydroxylapatit adsorbiert blieb, wodurch das hohe Verhältnis Cd : PO_4, das für Hydroxylapatit = 1 : 0,60 ist, erklärlich ist.

Eine vorläufige Bestimmung der Gitterkonstanten ergab größere Konstanten als sie zu erwarten sind. Das hängt damit zusammen, daß das Gitter des auf hydrothermalem Wege entstandenen Cadmium-Hydroxylapatites wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von Wasser stärker gedehnt ist als das Gitter von bei 1000° synthetisierten Hydroxylapatiten. Diese Erscheinung ist von R. Klement auch bei den Hydroxylapatiten anderer Metalle beobachtet, jedoch nicht veröffentlicht worden. Ein Glühen des hier gewonnenen Hydroxylapatites ist sinnlos, weil hierbei das adsorbierte Phosphat mit dem Hydroxylapatit reagieren würde unter Bildung von tertiärem Phosphat, wie dies bekannt ist vom Calcium-Hydroxylapatit[7]).

Zusammenfassung.

1) Die Versuche, sekundäres Cadmiumphosphat zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Statt des sekundären Phosphates tritt immer das Doppelsalz $Cd_3(PO_4)_2$. 2 $CdHPO_4$. 4 H_2O auf.
2) Bei der Hydrolyse dieses Doppelsalzes entstehen je nach dem p_H der Lösung Cadmiumhydroxyd oder wenig charakteristische Produkte; es findet gar keine Umsetzung z. B. bei n/10 NaOH, sowie mit Phosphat-Pufferlösungen vom $p_H = 8{,}3$ und 11 statt.
3) Fällungen im wäßrigen Medium ergeben immer tertiäres Phosphat mit wechselndem Wassergehalt; in der Kälte entsteht ein Fünfhydrat, in der Hitze ein Zweihydrat.
4) Die Existenz des Fluorapatites erscheint nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial gesichert. Mischverbindungen wie z. B. $Ca_9Cd(PO_4)_6F_2$ und $Ca_5Cd_5(PO_4)_6F_2$ besitzen Apatitstruktur.
5) Der Hydroxylapatit des Cadmiums ist aus tertiärem Phosphat und Wasser im Einschlußrohr bei 100° erhalten worden. Durch Erhitzen der Komponenten im Dreistoffsystem $CdO - P_2O_5 - H_2O$ ist der Hydroxylapatit des Cadmiums wahrscheinlich nicht darstellbar.
6) Auf Grund dieser Ergebnisse steht das Cadmium auf der Grenze zwischen Apatit- und Wagneritgruppe. Die Hydrolyse entspricht derjenigen der Wagneritgruppe, während die Apatitbildung zur Apatitgruppe hinüberleitet.

Beschreibung der Versuche.

A. Versuche zur Darstellung von sekundärem Cadmiumphosphat.

1) 8,62 g Cadmiumcarbonat (0,05 Mol) wurden mit 11 g 89%iger Phosphorsäure versetzt, nachdem letztere mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war. Nach schwachem Erwärmen bis zur völligen Klarheit wurde in Eis abgekühlt und tropfenweise Methylalkohol zugegeben. Es bildete sich ein weißer, kristalliner Niederschlag. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt, mehrmals mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute : 92%. $Cd_3(PO_4)_2$. 2 $CdHPO_4$. 4 H_2O

Ber.	55,33% Cd	37,42% PO_4	Cd : PO_4 = 1 : 0,80
Gef.	54,68% Cd	37,87% PO_4	Cd : PO_4 = 1 : 0,819

Es war also kein sekundäres Phosphat gebildet worden.

Analysenmethode:

Die Bestimmung des Cadmiums erfolgte als Anthranilat[11]). Cadmiumphosphat wird in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung vorsichtig unter Umrühren mit verd. Sodalösung versetzt, bis gerade bleibende Trübung auftritt. Diese wird durch einige Tropfen 2—3%iger Essigsäure wieder beseitigt. Die zu fällende Lösung soll also neutral, höchstens ganz schwach essigsauer sein. Die Lösung wird verdünnt (für 0.1 g Cd auf 150 cm^3) und das Reagenz — eine wässrige 3%ige Lösung von Natriumanthranilat — im Ueberschuß unter Umrühren zu der kalten Flüssigkeit zugesetzt (für 0,1 g Cd etwa 25—30 cm^3 Reagenz). Nach 20 Minuten wird filtriert, mehrmals mit Alkohol gewaschen und bei 105—110° getrocknet. Im Filtrat wird Phosphat als Magnesium-Ammonium-Phosphat gefällt und durch Glühen in Pyrophosphat überführt.

2) 1 g Doppelsalz (0,001 Mol) wurde mit 0,22 g Phosphorsäure (0,002 Mol), verdünnt mit derselben Menge Wasser, verrührt. Nach 24 Stunden wird abfiltriert und mit Methylalkohol gewaschen.

$Cd_3(PO_4)_2 . 2\ CdHPO_4 . 4\ H_2O$

Ber. 55,33% Cd 37,42% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,80
Gef. 53,35% Cd 39,96% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,886

Bei dem Versuch war auch keine Bildung von sekundärem Cadmiumphosphat festzustellen.

3) 3 g Doppelsalz (0,003 Mol) werden mit 3 cm^3 Wasser glatt verrührt, dann mit 0,66 g Phosphorsäure (0,006 Mol) versetzt und 5 Stunden im Einschlußrohr auf 120° erhitzt. Nach Waschen mit Methylalkohol wird getrocknet und analysiert.

$Cd_3(PO_4)_2 . 2\ CdHPO_4 . 4\ H_2O$

Ber. 55,33% Cd 37,42% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,80
Gef. 56,58% Cd 40,24% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,841

Alle diese Versuche führten nicht zur Bildung von sekundärem Cadmiumphosphat.

B. Hydrolyse-Versuche.

1) 10 g Doppelsalz werden mit 300 cm^3 n/10 NaOH bei 40° im Thermostaten geschüttelt. Die Lauge wird im Anfang täglich, später alle 2—3 Tage ausgewechselt. Es wird beim Auswechseln der Lauge eine kleine Probe des Bodenkörpers entnommen, womit Analyse und Röntgenaufnahme durchgeführt werden. Nach 30 Tagen wurde der Versuch eingestellt.

---

[11]) H. Funk u. M. Ditt, Z. anal. Chem. **91** (1933), 332 sowie briefliche Mitteilung, wofür ich Herrn Prof. Dr. Funk, T. H. München, auch an dieser Stelle bestens danke.

$Cd_3(PO_4)_2 . 2\ CdHPO_4 . 4\ H_2O$

Ber. 55,33% Cd 37,42% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,80
Gef. 54,69% Cd 38,72% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,837

Es war also mit n/10 NaOH keine Umsetzung erfolgt.

2) 10 g Doppelsalz wurden entsprechend dem 1. Versuch mit n/5 NaOH behandelt. Die untenstehende Analysentabelle gibt den Verlauf der Hydrolyse wieder. Nach vier Wochen wurde die Hydrolyse abgebrochen; die Reaktionsprodukte nähern sich dem Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$.

Analysen-Tabelle.

Tage	Cd : PO_4
1	1 : 0,759
4	1 : 0,632
7	1 : 0,534
12	1 : 0,406
28	1 : 0,124

3) Analog den vorhergehenden Versuchen werden 10 g Doppelsalz mit n/2 NaOH umgesetzt.
Bereits nach 1 Tag ist nur noch wenig Phosphat im Bodenkörper enthalten; nach 20 Tagen wurde der Versuch eingestellt, da fast reines Cadmiumhydroxyd entstanden ist.

$Cd(OH)_2$ Ber. 76,76% Cd
Gef. 76,19% Cd

C. Tertiäres Cadmiumphosphat.

1) Eine siedend heiße Lösung von 10 g tertiärem Natriumphosphat in 200 cm^3 Wasser wird in eine siedende Lösung von 10 g Cadmiumchlorid in 200 cm^3 Wasser eingegossen. Der weiße Niederschlag wird sofort filtriert und mit heißem Wasser chlorfrei ausgewaschen.

$Cd_3(PO_4)_2 . 2\ H_2O$

Ber. 59,89% Cd 33,76% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,667
Gef. 60,05% Cd 34,45% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,678

2) Eine siedend heiße Lösung von 10 g Cadmiumchlorid in 200 cm^3 Wasser wird in eine ebenfalls siedende Lösung von 12,5 g tertiärem Natriumphosphat in 200 cm^3 Wasser eingegossen. Es wird sofort filtriert und bis auf Chlorfreiheit gewaschen.

$Cd_3(PO_4)_2 . 2\ H_2O$

Ber. 59,89% Cd 33,76% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,667
Gef. 60,99% Cd 33,91% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,657

3) Bei Raumtemperatur wird in eine Lösung von 10 g Cadmiumchlorid in 200 cm³ Wasser eine Lösung von 11,11 g tertiärem Natriumphosphat in 200 cm³ Wasser sehr langsam unter dauerndem Rühren eingetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen.

$Cd_3(PO_4)_2 \cdot 5\ H_2O$

Ber. 54,64% Cd 30.80% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,667
Gef. 55,24% Cd 30,91% PO_4 Cd : PO_4 = 1 : 0,662

D. Chlorwagnerit (?)

In eine Schmelze von 35 g entwässertem Cadmiumchlorid wird 1 g wasserfreies tertiäres Cadmiumphosphat eingetragen. Man läßt erkalten und zieht die Schmelze mit Wasser aus. Der Rückstand wird ausgewaschen und getrocknet.

$Cd_4(PO_4)_2Cl_2$ Ber. 63,25% Cd 26,74% PO_4 9,98% Cl
Gef. 64,01% Cd 21,87% PO_4 9,44% Cl
Ber. Cd : PO_4 : Cl = 1 : 0,500 : 0,500
Gef. Cd : PO_4 : Cl = 1 : 0,468 : 0,404

$Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$ Ber. 63,69% Cd 32,30% PO_4 4,02% Cl
Gef. 64,01% Cd 21,87% PO_4 9,44% Cl
Ber. Cd : PO_4 : Cl = 1 : 0,600 : 0,200
Gef. Cd : PO_4 : Cl = 1 : 0,468 : 0,404

Die analytischen Daten lassen besser auf einen Chlorwagnerit schließen (s. S. 12).

E. Darstellung von Cadmium-Fluorapatit.

a) 4,75 g tertiäres Cadmiumphosphat (0.009 Mol) und 0,45 g Cadmiumfluorid (0,003 Mol) werden innig gemischt und 6½ Stunden auf 1000° erhitzt.

b) 5,27 g tertiäres Cadmiumphosphat (0,01 Mol) und 1,5 g Cadmiumfluorid (0,01 Mol) werden nach gründlicher Mischung 6½ Stunden auf 1000° erhitzt. Es war nach dem Glühen unter Braunfärbung ein Verlust von ca. 33% aufgetreten (s. S. 16 und Abb. 4).

F. Mischapatite.

1) $Ca_9Cd(PO_4)_6F_2$

4,65 g tertiäres Calciumphosphat (0,015 Mol) und 0,75 g Cadmiumfluorid (0,005 Mol) werden nach inniger Mischung 8 Stunden auf 1000° erhitzt.

2) $Ca_5Cd_5(PO_4)_6F_2$

2,33 g tertiäres Calciumphosphat (0,0075 Mol), 3,95 g tertiäres Cadmiumphosphat (0,0075 Mol), 0,20 g Calciumfluorid (0,0025 Mol) und 0,38 g Cadmiumfluorid (0,0025 Mol) werden nach intensiver Mischung 5 Stunden auf 1000° erhitzt (s. S. 13).

G. Cadmium-Hydroxylapatit.

2 g des in der Siedehitze gefällten tertiären Phosphates, $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$ (s. S. 22) wurden mit 5 cm^3 Wasser durchfeuchtet und 3 Tage im Einschlußrohr auf 100° gehalten. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und mit Alkohol getrocknet (betr. Analyse s. S. 19).

II. Phosphate des Mangans

Theoretischer Teil.

A. Einleitung.

Von Apatiten des Mangans ist bisher nur der Manganapatit[1]) beschrieben worden. Die Verbindung leitet sich vom Apatit $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ dadurch ab, daß ein Teil des Calciums isomorph durch Mangan ersetzt ist. Bei Analysen des in der Natur vorkommenden Manganapatites wurden bis zu 10,59% MnO gefunden.

Die Darstellung von wagnerit- und apatitartigen Chlorverbindungen des Mangans von der Zusammensetzung $Mn_4(PO_4)_6Cl_2$ und $Mn_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ist von H. Deville und H. Caron[2]) angegeben worden.

Der Ionenradius des Mangans ist mit 0,91 Å[3]) schon erheblich kleiner als der des Calciums (1,06 Å)[3]), das noch zu den Apatitbildnern gehört. Cadmium, dessen Ionenradius kaum von dem des Calciums abweicht, gehört nach den bisherigen Untersuchungen zur Apatitgruppe (s. Teil I) wenn auch eine große Übereinstimmung mit den anderen Elementen dieser Gruppe nicht mehr vorliegt.

Nach dem Grundgesetz der Kristallochemie[3]) ist der Bau eines Kristalls außer durch Mengen- und Größenverhältnis seiner Bausteine bedingt durch deren Polarisationseigenschaften. Die Elemente Cadmium und Mangan stehen in den Nebengruppen des Periodischen Systems. Das bedingt u. a. stärkere Polarisation. Außerdem sind Ionen mit 18 Außenelektronen stärker deformierbar als Ionen mit Edelgaskonfiguration.

Die Polarisation bestimmt auch die Struktur des Kristallgitters. Sind z. B. die Ionen wenig polarisierbar, so ist das Radienverhältnis der praktisch allein maßgebende Faktor; liegen dagegen stark polarisierbare Ionen vor, so bestimmt die Polarisation die

---

[1]) Doelter, Handb. d. Mineralchemie Bd. III, 1. Abt. (1918). 331.
[2]) H. Deville u. H. Caron. Ann. Chim. Phys. [3] **67**, 459.
[3]) V. M. Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges., **60** (1927). 1263.

Gitterstruktur entscheidend. Man erhält dann z. B. bei Radienverhältnissen, bei denen eigentlich noch Koordinationsgitter zu erwarten sind, Schichten- bzw. Molekülgitter. Daraus folgt, daß die Elemente Cadmium und Mangan auf Grund ihrer starken Polarisation eine erhebliche Deformation der sie umgebenden Ionen bedingen. Dies kann nun wieder andere Gitterstrukturen zur Folge haben als z. B. bei den Elementen der Hauptgruppe Calcium, Strontium und Barium zu finden sind.

B. Hydrolyse-Versuche.

Für die Durchführung der Hydrolyse wurde wie bei früheren Arbeiten[4]) sekundäres Manganphosphat benutzt, das leicht darstellbar ist[5]).

Da besonders bei den Versuchen mit n/10 und n/5 NaOH eine starke Oxydation des zweiwertigen Mangans eintrat, wurden diese Lösungen und auch die weniger stark alkalisch reagierenden Hydrolyse-Lösungen mit Hydroxylamin-Hydrochlorid $NH_2OH.HCl$ versetzt. Das dadurch bedingte Absinken des p_H-Wertes wurde durch Zusatz einiger cm^3 1 n-NaOH kompensiert. Beim Abfiltrieren dieser stark alkalisch reagierenden Flüssigkeiten mußte unter Sauerstoff-Ausschluß gearbeitet werden, da andernfalls das zweiwertige Mangan zum vierwertigen oxydiert wird.

1) *Tyrode-Lösung.* Da vom Magnesium[6]) ein sekundäres Phosphat bekannt ist, das auf Grund seiner formelmäßigen Zusammensetzung ($MgHPO_4 . 3\ H_2O$) dem des Mangans entspricht, wurde die Hydrolyse beim Mangan analog dem Magnesium zuerst mit Tyrode-Lösung durchgeführt, die wegen ihrer Pufferwirkung besonders gut zu Hydrolyse-Versuchen geeignet erscheint. Diese Tyrode-Lösung (0,8% NaCl, 0,1% $NaHCO_3$, 0,02% KCl, 0,02% $CaCl_2 . 6\ H_2O$, 0,01% $MgCl_2 . 6\ H_2O$, 0,005% $Na_2HPO_4 . 12\ H_2O$) mit dem $p_H = 7{,}7$ bildet bei 40° tertiäres Manganphosphat, das immer einen zu hohen Phosphatwert ergibt, was durch Adsorption von Phosphat aus der Pufferlösung zu erklären ist. Das tertiäre Manganphosphat hat verschieden hohen Wassergehalt, es liegen wahrscheinlich das Fünf- bezw. Siebenhydrat vor. Hier genügen vielleicht schon kleine Temperaturschwankungen, die beim Abfiltrieren im Raume auftreten, um das eine Hydrat in das andere umzuwandeln; es wäre dies eine ähnliche Erscheinung, wie sie beim tertiären

[4]) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161.
[5]) Heintz, Pogg. **74**, 449.
[6]) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 232.

Manganphosphat mit $4^1/_2$—$5^1/_2$ Mol Wasser beobachtet wurde[7]). Hier genügt der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, um das Hydrat mit $4^1/_2$—$5^1/_2$ Mol Wasser zu bilden.

2) *Phosphatpufferlösungen* vom p_H =*8,3, 11* und *12* führen ebenfalls zum tertiären Phosphat; nach längstens 3 Tagen war es bei allen p_H-Werten entstanden.

3) Mit *n/10 NaOH* entstand bereits nach 1 Tag tertiäres Phosphat, das sich nach 16 Tagen in ein phosphatärmeres Produkt ($Mn : PO_4 = 1 : 0{,}378$) umwandelte.

4) Bei Anwendung von *n/5 NaOH* führte die Hydrolyse schneller zum Hydroxyd, sodaß dieser Versuch nach 16 Tagen eingestellt wurde.

In den beiden letzten Fällen trat beim Aufbewahren der Präparate an der Luft eine langsame Oxydation zu vierwertigem Mangan ein, trotz vorsichtiger Handhabung beim Abfiltrieren. Daraus folgt, daß durch die Natronlauge wohl keine einheitliche Verbindung entstanden ist. Vielmehr dürfte ein Gemisch von Hydroxyd und tertiärem Phosphat gebildet worden sein, was aus der nachträglichen Oxydation des Hydroxyds zu schließen ist. Ein basisches Phosphat, etwa Hydroxylapatit dürfte voraussichtlich weniger oder garnicht zur Oxydation neigen.

5) Mit 90° heißem *Wasser* wurden unter ständigem Rühren Hydrolyse-Versuche durchgeführt. Sie endeten mit der Bildung des Doppelsalzes $Mn_3(PO_4)_2 . 2\ MnHPO_4 . 4\ H_2O$, das dem des Cadmiums entspricht (s. S. 7). Das Ergebnis der Hydrolyse bestätigt das von Erlenmeyer und Heinrich[7]) bereits gefundene Verhalten von sekundären Manganphosphat beim Kochen mit Wasser.

Durch die Hydrolyse ist es also bis jetzt nicht möglich gewesen, den Hydroxylapatit des Mangans darzustellen. Die Hydrolyse-Versuche führten meistens zu tertiärem Phosphat oder bei Anwesenheit von Natronlauge zum Hydroxyd. Mangan unterscheidet sich also auf Grund der Hydrolyse von den Apatitbildnern Calcium, Strontium und Blei und entspricht dem Cadmium.

C. Tertiäres Manganphosphat.

Beim Fällen von Mangansulfat mit sekundärem Natriumphosphat entsteht das Siebenhydrat des tertiären Manganphosphates[5]) ($Mn_3(PO_4)_2 . 7\ H_2O$), das schwach rosa gefärbt ist.

---

[7]) E. Erlenmeyer und O. Heinrich Ann. **190** (1878), 208.

Erhitzt man dieses Phosphat auf 1000°, so läßt sich das Wasser restlos austreiben; es hinterbleibt wasserfreies Phosphat, das für die später zu erwähnenden Sinterungsversuche verwendet wird.

Wasserfreies tertiäres Manganphosphat läßt sich auch auf trockenem Weg darstellen. Man sintert nach der Gleichung $2\ MnHPO_4 \cdot 3\ H_2O + MnCO_3 = Mn_3(PO_4)_2 + CO_2 + 7\ H_2O$ 2 Mol sekundäres Phosphat und 1 Mol Mangancarbonat (hergestellt nach Moissan[8]) durch Fällen einer mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung von Manganchlorid durch Natriumbicarbonat) zusammen. Zu diesem Zweck wurden 4,1 g sekundäres Manganphosphat (0,02 Mol) und 1,14 g Mangancarbonat (0,01 Mol) nach gründlicher Durchmischung 6 Stunden auf 1000° erhitzt. Eine geringe Oxydation zu vierwertigem Mangan war trotz Anwendung eines gereinigten Stickstoff-Stromes nicht zu vermeiden.

Das wasserfreie tertiäre Manganphosphat ist auch über das Pyrophosphat erhältlich, das mit der äquivalenten Menge Mangancarbonat geglüht wird. Manganpyrophosphat wurde entweder durch Erhitzen von sekundärem Manganphosphat oder Mangan-Ammon-Phosphat $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ dargestellt.

D. Versuche zur Darstellung von Chlor- und Fluorapatit.

Nach einer etwas abgeänderten Vorschrift von Deville und Caron[2]) wurde die Darstellung des Chlorapatites versucht. 15 g entwässertes Manganchlorid werden in einem Porzellantiegel geschmolzen, in die Schmelze 1 g tertiäres Manganphosphat eingetragen und langsam abkühlen lassen. Das Manganchlorid verdampfte stark, außerdem fand während des Schmelzvorganges eine oberflächliche Oxydation statt. Nach dem Ausziehen der erkalteten Schmelze mit Wasser blieb ein bräunliches Pulver zurück, das röntgenographisch keine Anhaltspunkte für einen Apatit ergab.

Nunmehr wurde die Bildung von Chlorapatit unter anderen Verhältnissen versucht. 3 Mol tertiäres Manganphosphat, 0,95 Mol Manganchlorid und 0,05 Mol Calciumfluorid wurden sorgfältig gemischt und erhitzt. Beim Versuch wurden folgende Mengen angewandt: 2,12 g tertiäres Manganphosphat (0,006 Mol), 0,23 g Manganchlorid (0,0019 Mol) und 0,008 g Calciumfluorid (0,0001 Mol). Calciumfluorid wurde als Mineralisator zugesetzt. Nach gründlicher Mischung dieser Substanzen wurde im sauer-

[8]) Moissan, Ann. Chim. Phys. [5] **21** (1880), 234.

stoffreien Stickstoff-Strom 7 Stunden auf 1000° erhitzt. Es trat ein durch die Flüchtigkeit des Manganchlorids verursachter Verlust von 9% auf, verbunden mit schwacher Gelbfärbung der Substanz. Eine erste röntgenographische Untersuchung ließ keine Anzeichen für einen Apatit erkennen.

Analog diesem Apatitgemisch wurde eine Mischung von 1 Mol tertiärem Manganphosphat mit 0,95 Mol Manganchlorid und 0,05 Mol Calciumchlorid hergestellt, die dem Wagnerit zu Grunde liegt. Die angewandten Mengen betrugen: 1,77 g tertiäres Manganphosphat (0,005 Mol), 0,59 g Manganchlorid (0,00475 Mol), und 0,02 g Calciumfluorid (0,00025 Mol). Diese Mischung wird 7 Stunden im sauerstoffreien Stickstoff-Strom auf 800° erhitzt. Infolge der starken Flüchtigkeit von Manganchlorid war eine erhebliche Gewichtsabnahme (17%) zu verzeichnen, sodaß die zur Bildung des Wagnerites nötige Menge Manganchlorid wohl schon zu gering war. Außerdem war das Reaktionsprodukt dunkler als beim entsprechenden Apatitgemisch. Röntgenographisch ist der entstandene Stoff noch nicht untersucht.

Um an Stelle der Chlorapatite zu den Fluorapatiten und -Wagneriten zu gelangen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Erhitzt man 3 Mol tertiäres Manganphosphat und 1 Mol Manganfluorid (erhalten durch Eintragen von Mangancarbonat in Flußsäure) einige Stunden auf 1000°, so sollte ein Apatit entstehen. Es gelangten zur Anwendung: 1,59 g tertiäres Manganphosphat (0,0045 Mol) und 0,14 g Manganfluorid (0,0015 Mol). Nach achtstündigem Erhitzen im gereinigten Stickstoff-Strom auf 1000° trat eine merkliche Oxydation auf. Es konnte bis jetzt nur eine orientierende Aufnahme hergestellt werden. Im Diagramm wurde die für alle Apatite charakteristische sehr starke Linie beobachtet. Da die Aufnahme mit Eisen-Strahlung ausgeführt wurde, lag diese Linie weiter vom Durchstoßpunkt des Primärstrahls entfernt als bei den mit Kupfer-Strahlung aufgenommenen Diagrammen. Bei einer Umrechnung auf Kupfer-Strahlung wurde nahezu derselbe Glanzwinkel, der für andere Apatite gilt, erhalten, sodaß wahrscheinlich der Fluorapatit des Mangans gebildet worden ist.

Unter denselben Bedingungen wie im letzten Versuch wurden je 1 Mol tertiäres Manganphosphat und Manganfluorid erhitzt, wobei 1,77 g tertiäres Manganphosphat (0,005 Mol) und 0,46 g Manganfluorid (0,005 Mol) angewandt wurden. Hier muß die röntgenographische Untersuchung abgewartet werden.

E. Mangan-Hydroxylapatit.

Analog einem Versuch beim Cadmium, bei dem der entsprechende Hydroxylapatit auftrat, wurden 2 g des gefällten tertiären Phosphates ($Mn_3(PO_4)_2$. 7 H_2O) mit 5 cm^3 Wasser 5 Tage lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt.

Die mit der Substanz ausgeführte Analyse läßt auf ein Fünfhydrat des tertiären Phosphates schließen. Die röntgenographische Untersuchung steht noch aus.

$Mn_3(PO_4)_2$. 5 H_2O

Ber. 37,04% Mn 42,73% PO_4 Mn : PO_4 = 1 : 0,667
Gef. 37,16% Mn 43,19% PO_4 Mn : PO_4 = 1 : 0,672

Versuche, durch Erhitzung der Komponenten im Dreistoffsystem MnO — P_2O_5 — H_2O zum Hydroxylapatit zu gelangen, die bei Strontium oder Barium zum Ziel führten, wurden bis jetzt noch nicht unternommen.

Da mit der Existenz des Chlor- oder Fluorapatites von Mangan noch nicht sicher gerechnet werden kann, unterblieben die Versuche, welche Halogenapatite in einem mit Wasserdampf beladenen Stickstoff-Strom in den entsprechenden Hydroxylapatit umzuwandeln vermögen.

Zusammenfassung.

1) Die Hydrolyse von sekundärem Manganphosphat führt mit Lösungen von p_H = 7,7, 8,3 11 und 12 zu tertiärem Phosphat. n/10 NaOH gibt nach 16 Tagen ein phosphatarmes Produkt (1 : 0,378), während bei n/5 NaOH Manganhydroxyd, $Mn(OH)_2$ entsteht. Mit 90° heißem Wasser bildete sich die auch beim Cadmium bekannte Verbindung $Mn_3(PO_4)_2$. 2 $MnHPO_4$ 4 H_2O. Analog dem Cadmium ist beim Mangan keine Bildung von Hydroxylapatit durch Hydrolyse beobachtet worden.

2) Im wässrigen Medium entsteht durch Fällung tertiäres Phosphat. Eine Bildung von Hydroxylapatit trat bisher nicht in Erscheinung.

3) Chlor- und Fluorapatite sind noch zu wenig röntgenographisch untersucht, als daß über deren Existenz sichere Angaben gemacht werden könnten. Dasselbe gilt für die entsprechenden Wagnerite.

4) Versuche, aus tertiärem Phosphat unter hydrothermalen Bedingungen ähnlich wie beim Cadmium, zum Hydroxylapatit des Mangans zu gelangen, ließen analytisch keinen Apatit er-

kennen. Die röntgenographische Prüfung ist noch nicht durchgeführt worden.

5) Nach den bisherigen Untersuchungen scheint das Mangan mehr zur Wagneritgruppe zu gehören, obwohl es auch einen „Manganapatit" gibt. Auch ist die Existenz des Fluorapatites sehr wahrscheinlich.

Beschreibung der Hydrolyse-Versuche.

1) 10 g sekundäres Manganphosphat ($MnHPO_4 . 3\ H_2O$) werden mit 300 cm³ Tyrode-Lösung ($p_H = 7{,}7$), der 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat ($NH_2OH.HCl$) und 12 cm³ n NaOH zugesetzt wurden, bei 40° im Thermostaten geschüttelt. Die Tyrode-Lösung wurde alle 2 Tage ausgewechselt und dabei eine kleine Probe dem Bodenkörper zur Analyse entnommen. Analyse nach 17 Tagen:

$Mn_3(PO_4)_2 . 5^1/_2\ H_2O$ Ber. 36,31% Mn 41,88% PO_4 Mn:PO_4=1:0,667
Gef. 35,34% Mn 43,43% PO_4 Mn:PO_4=1:0,710

Analysenmethode:

Die Bestimmung des Mangans erfolgte als Anthranilat[9]). Da Mangan-Anthranilat wesentlich leichter löslich ist als Cadmium-Anthranilat, muß das Volumen der Lösung ziemlich klein sein (für 0,1 g Mn etwa 80 cm³). Zur Fällung von 0,1 g Mn sind 60 cm³ einer 3%igen Lösung von anthranilsaurem Natrium nötig. Man läßt nach Reagenzzugabe 1 Stunde stehen, verfährt sonst jedoch wie beim Cadmium angegeben (s. S. 21). Im Filtrat wird das Phosphat als Magnesium-Ammonium-Phosphat gefällt und durch Glühen in Pyrophosphat überführt.

2) Je 300 cm³ der Phosphatpufferlösungen $p_H = 8{,}3$ 11 und 12, die je 1 g $NH_2OH.HCl$ und 15 cm³ ln NaOH enthalten, werden mit je 10 g sekundärem Manganphosphat umgesetzt. In allen drei Fällen bleibt die Hydrolyse beim tertiären Phosphat stehen. Das Siebenhydrat scheint das beständigere zu sein.

$Mn_3(PO_4)_2 . 7\ H_2O$

Ber. 34,27% Mn 39,53% PO_4 Mn : PO_4 = 1 : 0,667
Gef. 34,34% Mn 40,01% PO_4 Mn : PO_4 = 1 : 0,674

3) 10 g sekundäres Manganphosphat werden entsprechend den vorhergehenden Versuchen mit 300 cm³ n/10 NaOH unter Zusatz von 1 g $NH_2OH.HCl$ und 15 cm³ n NaOH behandelt. Die beigefügte Analysen-Tabelle gibt den Verlauf der Hydrolyse wieder.

---

[9]) H. Funk und M. Demmel, Z. anal. Chem. **96** (1934), 385.

Analysen-Tabelle.

Tage	Mn : PO_4
1	1 : 0,670
2	1 : 0,662
5	1 : 0,650
9	1 : 0,632
12	1 : 0,557
15	1 : 0,442
16	1 : 0,378

4) Analog den bisherigen Ansätzen werden 10 g sekundäres Manganphosphat mit 300 cm^3 n/5 NaOH umgesetzt, ebenfalls unter Zugabe von 1 g $NH_2OH.HCl$ und 15 cm^3 n NaOH. Schon nach 17 Tagen war fast reines Hydroxyd entstanden.

5) In einem Liter Wasser von 90° wurde 20 g sekundäres Manganphosphat unter ständigem Rühren der Hydrolyse unterworfen, wobei das Wasser täglich erneuert wurde. Schon nach 1 Tag wurde das Doppelsalz $Mn_3(PO_4)_2$. 2 $MnHPO_4$. 4 H_2O erhalten, das nach weiterer zehntägiger Behandlung unverändert geblieben war.

$Mn_3(PO_4)_2$. 2 $MnHPO_4$. 4 H_2O

Ber. 37,67% Mn 52,16% PO_4 Mn : PO_4 = 1 : 0,80
Gef. 37,81% Mn 52,05% PO_4 Mn : PO_4 = 1 : 0,796

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dozent Dr. R. Klement in der Zeit von Mai 1938 bis August 1939 ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, die ständige Förderung meiner Arbeit sowie für das mir persönlich stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 15. Juli 1913 wurde ich, Fritz Zureda, als Sohn des Kaufmanns Heinrich Zureda und seiner Ehefrau Else, geb. Berg in Neuß am Rhein geboren. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule in Horchheim b. Worms trat ich Ostern 1923 in die Hessische Oberrealschule zu Worms ein, die ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Winter-Semester 1932/33 ab widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt. Im März 1934 unterbrach ich mein Studium auf ein Jahr, um im väterlichen Importgeschäft tätig zu sein. Dann kehrte ich wieder nach Darmstadt zurück. Nach Beendigung des Sommer-Semesters 1935 trat ich zur Universität Frankfurt am Main über, wo ich im Februar 1937 das erste chem. Verbandsexamen bestand. Anschließend besuchte ich die Universität München. Zum Winter-Semester 1937/38 begab ich mich wieder nach Frankfurt. Hier legte ich im Mai 1938 das zweite chem. Verbandsexamen ab. Danach führte ich in der Zeit von Mai 1938 bis August 1939 meine Doktorarbeit bei Herrn Dozent Dr. Klement durch.

Meine akademischen Lehrer waren in Darmstadt die Herren Professoren und Dozenten Berl, Bramesfeld, Brückel, Dingler, Eberhard, Ewald, Fuchs, Graf, Hintzelmann, Holler, Horn, Huber, Moldenhauer, Müller, Rau, Schöpf, Thum, Wagner, Walther, Wöhler, Zintl; in Frankfurt die Herren Professoren und Dozenten Borsche, Cordes, Hahn, Jander, Klement, Magnus, Meißner, Mosebach, Orthner, Schumacher, Wagner-Jauregg; in München die Herren Professoren Clusius, Schmidt und Wieland.

Ihnen allen fühle ich mich zu großem Dank verpflichtet.